

## 論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 <b>220</b> 号	氏 名	呉 龍錫
学位論文題目	SiC上グラフェンのデバイスプロセスに関する研究		
<p>内容要旨</p> <p>炭化ケイ素 (Silicon Carbide: SiC) の (0001) を熱分解して成長する SiC (0001) 上グラフェンは唯一ウェハースケールで得られる高品質な単結晶グラフェンだが、グラフェンと SiC (0001) の界面に形成するグラフェンの前駆体である C-rich 層 (バッファ層) が強く結合していることから、グラフェンを剥離して他基板へ転写する事が困難であり、現状その応用範囲はグラフェンが SiC 基板に密着したタイプのデバイスに制限されている。また、グラフェンと SiC を結合しているバッファ層を介してグラフェンへ電子がドーピングするためそのキャリア密度は他の基板上のグラフェンと比較して高く、グラフェンの移動度を低下させているという問題もある。</p> <p>まず、SiC (0001) 上グラフェンのデバイス応用範囲が制限されている問題について、本研究ではグラフェンが成長した SiC 基板の選択的加工技術の最適条件探索を行う事で解決へのアプローチを図った。特にパターン化された SiC (0001) 上グラフェンを水酸化カリウム (KOH) 水溶液中で通電する事で SiC 基板を選択的にウェットエッチングする事で、グラフェン架橋構造のデバイスを作製する試みがなされているが、最適な選択的エッチング条件は明らかになっていない。高品質な単結晶グラフェン架橋構造の作製を実現するため、エッチングの促進に用いられる UV 光の光強度のエッチングレートに対する定量性と、エッチング中のグラフェンへのダメージの有無について検討した。</p> <p>4H-SiC n-type 基板の (0001) 面を加熱する事で 1-2 層のグラフェンを成長し、リソグラフィでアレイ状にパターン化する事でウェットエッチング用の試料を作製した。試料を KOH 水溶液中に浸漬して UV 照射下で 0.5 mA/cm<sup>2</sup> の定電流を印加する事で SiC のウェットエッチングを行い、エッチング後の試料のパターン付近の段差から SiC のエッチングレートを求めた。SiC のエッチングレートと UV 光強度の関係を調べると、20 mW/cm<sup>2</sup> までの光強度に対してエッチングレートは非線形に増加するものの、それ以上の光強度に対してエッチングレートは 2.5 μm/h で飽和した。グラフェン架橋構造はエッチングレートが 0.8 μm/h 以下の領域のみに分布した。エッチング前後のグラフェンのラマンスペクトルの比較から、エッチングによるグラフェンへのダメージの導入は確認されなかった。エッチング中のグラフェン架橋構造の破壊は架橋端部を支える SiC のオーバーエッチングに起因しており、本研究において得られたグラフェンと SiC 間のエッチング選択比は 3000 以上だった。</p>			

SiC(0001)上グラフェンがSiC基板から電子ドーピングを受ける問題について、本研究ではグラフェンをp型化する事が知られているオゾンクリーナー内でのオゾン曝露処理によるSiC(0001)上グラフェンのカウンタードーピングを試みた。4H-SiC Semi-insulated基板の(0001)面に1層グラフェンを成長して試料を作製し、それをオゾン処理して処理前後の多数キャリアとキャリア密度の変化をVan der Pauw法によるHall測定で調べた。

オゾン処理によってSiC(0001)上グラフェンはp型に変化した但、純水洗浄にかけると元のn型に戻った。これはオゾン処理によるグラフェンのp型化が処理中に発生したアクセプタがグラフェン表面に付着・堆積する事に起因している事を示唆している。純水洗浄後のグラフェンのキャリア密度は処理前と比較して低下している事から、純水洗浄後もアクセプタが僅かに残留する事が分かった。試料へのオゾン処理時間を累積させていくと、累積処理時間3分まではキャリア密度が低下したが6分以上では逆に増加してグラフェンの伝導特性は劣化した。純水洗浄後に残留するアクセプタはグラフェンの欠陥に類するものだと考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

報告番号	甲 先 第 <b>220</b> 号	氏 名	呉 龍 錫
審査委員	主査 直井 美貴 副査 酒井 士郎 副査 永瀬 雅夫		
学位論文題目 SiC上グラフェンのデバイスプロセスに関する研究			
<p>審査結果の要旨</p> <p>本研究では、SiC熱分解法によってSiC(0001)上に形成したグラフェンの応用範囲拡大に向けて、光電気化学ウェットエッチング条件の最適化と、オゾン処理によるグラフェンの多数キャリア変調およびキャリア密度制御について検討した結果について述べている。</p> <p>これまで詳細なエッチング特性が不明であった単結晶SiCのウェットエッチングに於いて、光照射効果を明らかにした。その結果、エッチングレートと光強度に強い相関があること、さらに、架橋構造作製には最適な光強度があることを明らかにした。グラフェンに対する光照射効果も検討し、高品質なグラフェンであれば本研究の範囲内の光強度ではグラフェンが破壊されないこと、その結果、エッチングの選択比としては非常に高い値であることを明らかにした。これらの検討の結果、グラフェンの架橋構造の作製条件の最適化が可能となった。</p> <p>グラフェンのデバイスプロセス構築上、大きな課題であるキャリア変調技術について、SiC上グラフェンの特徴を考慮に入れて検討を行った。SiC上グラフェンは基板の効果により電子ドープ状態であるため、ここに正孔ドープを施すことによりキャリア密度を下げて移動度を向上されることを目標に検討を進めた。その結果、オゾン処理とその後の水洗処理により、移動度を低下させずに正孔ドープが可能な条件を初めて見いだした。</p> <p>以上本研究は、グラフェンデバイス作製のためのプロセス技術について有用な工学的知見を多く得ることが出来ており、本論文は博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。</p>			

2つ目のアプローチとしてSiC上グラフェンに対する電子ドーピングの打消しおよびキャリア密度の制御を目指し、オゾン処理下でのグラフェンのp型化を利用した、SiC上グラフェンの極性の変化およびキャリア密度の制御について検討した。半絶縁性の4H-SiC基板を高温加熱して単層グラフェンを形成する事で試料を作製し、そのオゾン処理前後のキャリア密度の変化と移動度を、試料のデバイス加工を必要としないvan der Pauw法によるHall測定で調べた。

オゾン処理下でSiC上グラフェンの極性はn型よりp型に変化した。変化した極性は時間経過によって回復せず、純水洗浄によってグラフェンに吸着したアクセプタを除去する事で元の極性を回復した。オゾン処理と純水洗浄を経たSiC上グラフェンの移動度は処理前よりも僅かに増加しており、この事は純水洗浄によって除去されないアクセプタがグラフェンに蓄積されカウンタードーピングしている事を示している。

これを踏まえて、オゾン処理と純水洗浄を繰り返して処理を累積し、グラフェンにアクセプタを徐々に蓄積させる事によって、グラフェンのキャリア密度を減少させられるか試みた。SiC上グラフェンは、処理の累積が小さい段階ではキャリア密度の減少による移動度の増加を、累積が大きい段階ではグラフェンの欠陥増加による移動度の減少をそれぞれ示した。オゾン処理下でグラフェンに蓄積されるアクセプタは本質的には欠陥に類するものであると考えられる。機械的剥離法やCVD法で作製されたグラフェンに対する不純物ドーピングに関する従来の研究結果と比較すると、不純物を利用したカウンタードーピングによる移動度の増加はSiCグラフェン特有の現象であると考えられる。